

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-331702

(43)Dat of publication of application : 30.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/06  
C01B 3/02  
C01B 3/22  
C12M 1/00  
C12M 1/107  
C12N 1/00  
H01M 8/10

(21)Application number : 11-143172

(22)Date of filing : 24.05.1999

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(72)Inventor : TAGUCHI FUMIAKI  
YOSHITAKE MASARU  
OOBA MASATAKA  
YOSHIDA NAOKI  
KUNIHARA YASUHIRO  
TANAKA HIROMI

## (54) LOW TEMPERATURE OPERATING GENERATOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably a high output power for a long period with a small size by supplying the hydrogen generated by culturing anaerobic bacteria having hydrogenase under the presence of a substrate in a hydrogen generator to a fuel cell.

SOLUTION: A fixed polymer electrolytic fuel cell operating at a low temperature of 0-150° C is preferably used from the point of high output, hydrogen is supplied to one of gas diffusive electrodes on both sides of the solid polymer film, and oxygen or air is supplied to the other. Hydrogenase possessed by anaerobic bacteria functions as a catalyst that acts on a substrate to generate hydrogen. As the anaerobic bacteria, clostridium is preferably used to generate hydrogen from a substrate of sugar, such as dextran or cellulose such as newspaper with high efficiency and high generation speed. The generated hydrogen is free of poisoning of anode catalyst, because it contains no carbon monoxide and dispenses with heating device because it contains moisture. It is useful to have a hydrogen storage apparatus, containing a mixture of a hydrogen storage alloy with activated charcoal provided and the hydrogen discharge quantity according to the temperature is controlled.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-331702

(P2000-331702A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	テマコード (参考)
H 0 1 M	8/06	H 0 1 M 8/06	R 4 B 0 2 9
C 0 1 B	3/02	C 0 1 B 3/02	Z 4 B 0 6 5
	3/22	3/22	Z 4 G 0 4 0
C 1 2 M	1/00	C 1 2 M 1/00	C 5 H 0 2 6
	1/107	1/107	5 H 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-143172

(22) 出願日 平成11年5月24日 (1999. 5. 24)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 田口 文章

神奈川県相模原市陽光台5-14-1

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 大場 優孝

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭

硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温作動発電装置

(57) 【要約】

【課題】長期間安定に高出力の電力を供給でき、ポータブル発電装置として使用できる小型の低温作動発電装置の提供。

【解決手段】燃料電池と該燃料電池に水素を供給する水素発生装置とを備え、該水素発生装置では、ヒドロゲナーゼを有する嫌気性菌（例えばクロストリジウム属に属する菌）を基質の存在下で培養することにより水素を発生させる低温作動発電装置。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料電池と該燃料電池に水素を供給する水素発生装置とを備え、該水素発生装置では、ヒドロゲナーゼを有する嫌気性菌を基質の存在下で培養することにより水素を発生させることを特徴とする低温作動発電装置。

【請求項2】前記嫌気性菌は、クロストリジウム属に属する菌である請求項1に記載の低温作動発電装置。

【請求項3】燃料電池と該燃料電池に水素を供給する水素発生装置とを備え、該水素発生装置では、ヒドロゲナーゼを有する嫌気性菌AK-02（受託番号：FERM P-17070）を基質の存在下で培養することにより水素を発生させることを特徴とする低温作動発電装置。

【請求項4】低温作動発電装置が水素貯蔵器を備える請求項1、2又は3に記載の低温作動発電装置。

【請求項5】燃料電池が固体高分子電解質型燃料電池である請求項1、2、3又は4に記載の低温作動装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低温作動発電装置に関する。

【0002】

【従来の技術】商用電源を使用できない環境で電気を使用する場合には、通常電池が使用されるが、電池は使用できる電力に限りがある。充電式の二次電池は、充電することにより繰り返し使用できるが、充電するためには他の電源が必要であり、充電する時間も必要である。また、上記二次電池により使用できる電力は小さい。

【0003】そのため、ある程度大きな電力を長時間必要とする場合は、主としてエンジン発電機を用いたポータブル発電装置が用いられており、工事現場や夜店等で活用されている。しかし、上記ポータブル発電装置は、エンジン発電機からの騒音、排ガスの発生等の問題があるため、屋内やキャンプ場等での使用には必ずしも適していない。

【0004】上記問題を解決するため、水素を燃料とする燃料電池を用いた発電装置の開発が進められている。通常、燃料電池を用いた発電装置では、水素は、水素ボンベや、水素吸蔵合金を充填した水素貯蔵器から供給されるが、これらを安全に取り扱うためには、そのための知識と注意が必要である。

【0005】また、このほかに、メタノールやブタン等の改質反応により得られた水素を供給する方法が考えられる。しかし、改質反応により得られる水素には一酸化炭素が混在しており、一酸化炭素は燃料電池のアノード触媒を被毒させて電池の出力を低下させるので、一酸化炭素除去装置により除去する必要がある。また、発電装置を室内で作動させる場合は、一酸化炭素の人体への影響の考慮から、一酸化炭素が外部に漏れた場合の安全装

置も必要となる。したがって、水素を供給するシステム全体としては大きなものとなる。

【0006】また、燃料電池としては、低温作動、高出力及び高速起動が可能であることから、固体高分子電解質型燃料電池を用いるのが好ましい。しかし、上記燃料電池においては、電解質である固体高分子を加湿する必要があり、通常加湿した水素を供給する方法が採用される。そのため、固体高分子電解質型燃料電池を用いる場合は、水素の加湿装置が必要となり、システムが大きくなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期間安定に高出力の電力を供給でき、ポータブル発電装置として良好に使用できる小型の低温作動装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、燃料電池と該燃料電池に水素を供給する水素発生装置とを備え、該水素発生装置では、ヒドロゲナーゼを有する嫌気性菌を基質の存在下で培養することにより水素を発生させることを特徴とする低温作動発電装置を提供する。

【0009】本発明の低温作動発電装置は、燃料電池と水素発生装置とを備え、水素発生装置で発生させた水素を燃料ガスとして燃料電池に供給している。

【0010】本発明における燃料電池は低温で作動するものであり、具体的には0℃～150℃で作動するものが好ましく、特に25～100℃で作動するものが好ましい。この点で、リン酸を電解質とするリン酸型燃料電池及び固体高分子電解質型燃料電池が使用でき、高出力が得られることから固体高分子電解質型燃料電池が好ましい。

【0011】固体高分子電解質型燃料電池は、電解質である固体高分子膜の両面にガス拡散性の電極層が配置されてなり、一方の電極に燃料である水素を供給し、他方の電極に酸化剤、例えば酸素、空気等を供給し作動させる。

【0012】電解質である固体高分子膜としては、通常厚さ50～200μmのプロトン伝導性イオン交換膜が用いられ、出力密度が高く耐久性に優れる点から好ましくはスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（水素原子がフッ素原子に全て置換されていれば、例えばエーテル結合性の酸素原子等を含んでもよい。）からなるイオン交換膜が用いられる。

【0013】本発明における水素発生装置では、ヒドロゲナーゼを有する嫌気性菌（以下、単に嫌気性菌と称する）を基質の存在下で培養し、ヒドロゲナーゼを基質に作用させることにより水素を発生させる。ヒドロゲナーゼとは、水素による電子受容体の還元とその逆反応による水素発生において触媒として機能する酵素をいい、嫌気性菌に保持されるヒドロゲナーゼは、水素を発生させ

(3)

るときに触媒として機能する。

【0014】嫌気性菌としては、クロストリジウム属、シトロバクター属、デサルフォビブリオ属に属する菌が好ましい。なかでも、クロストリジウム属に属する菌は、糖やセルロース等から高い効率で水素を発生させることができ、水素生成速度が速いので好ましい。具体的には、野生のシロアリから単離した、*Clostridium* sp. X53株(J. Ferment. Bioeng., 81(2), 178-180(1996)、以下文献1という)、*Clostridium* sp. No. 2株(Can. J. Microbiol., 40, 228-233(1994)、以下文献2という)、*Clostridium beijerinckii* AM株(Can. J. Microbiol., 39, 726-730(1993))が好ましい。これらの菌は、市販の嫌気性菌同定キットAPIA20(アスカ純薬社製)によりクロストリジウム属であることが同定されている。

【0015】なお、本発明における水素発生装置では、嫌気性菌中から取り出したヒドロゲナーゼのみを基質の存在下に培養し、水素を発生させることもできる。

【0016】基質としては種々のものが使用できるが、アラビノース、セルビオース、フルクトース、ガラクトース、グルコース、ラクトース、スターチ、キシロース、アビセル、セルロース、キシラン、デキストラン等が好ましい。なかでもデキストランを使用すると水素発生量が多く、例えばグルコースを使用した場合の2倍以上の量の水素が得られるので、特に好ましい。また、セルロースとしては、例えば印刷用の紙、コピー用紙、新聞紙等も使用できる。

【0017】嫌気性菌を培養する培地としては、通常使用されるものが使用でき、例えばPY液体培地等の液体培地、PY寒天培地等の半固形培地や固形培地が使用される。なお、PY培地とは、ペプトンとイーストエキスを含有培地を示す。

【0018】嫌気性菌の培地の温度は嫌気性菌の種類によって異なるが、25~55℃が好ましく、特に30~40℃が好ましい。この温度範囲では発酵が効率良く行われ、水素の生成速度が速くなる。また、培地のpHも嫌気性菌の種類によって異なるが、4.0~6.0、特に4.5~5.5であるのが好ましい。pHが上記範囲内であると水素の発生量を多くできる。

【0019】本発明の低温作動発電装置は、燃料電池、水素発生装置に加え、水素貯蔵器を備えることが好ましい。水素貯蔵器を備えることにより、水素発生装置の水素供給能力を超える量の水素を供給する必要が生じた場合にも対応できる。水素貯蔵器としては、ミッシュメタル、LaNi<sub>5</sub>系合金、FeTi系合金又はMg系合金等の水素吸蔵合金と活性炭等の高比表面積の材料との混合物を器に充填して用いることが好ましい。

【0020】本発明における水素貯蔵器は、温度を制御することにより水素の放出量を制御できる。すなわち、温度を高くすると水素の放出量は増加し、温度を低くすると水素は放出されず水素貯蔵器内に蓄積される。水素貯蔵器の温度制御には、燃料電池の排熱を利用してもよい。また、燃料電池の排熱は水素発生装置の温度制御に利用してもよい。

【0021】

【実施例】[例1]文献2に基づき、野生のシロアリより嫌気性菌を単離した。この嫌気性菌は文献1において*Clostridium* sp. X53株と名付けられているものである。この嫌気性菌の同定は、市販の嫌気性菌同定キットAPIA20(アスカ純薬社製)を用い、クロストリジウム属であることを確認した。この嫌気性菌をAK-02(受託番号:FERM P-17070)と名付けた。

【0022】次に、PY液体培地を作製した。PY液体培地は文献2にしたがい、ペプトンを10g、イーストエキスを5g、L-システイン塩酸塩を500mg、CaCl<sub>2</sub>を8mg、MgSO<sub>4</sub>を8mg、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を40mg、NaHCO<sub>3</sub>を400mg及びNaClを80mg含有する水溶液1Lに、グルコースを10重量%加えて作製した。また、同様にPY液体培地を作製した後、寒天を含有量が1.2重量%となるように添加し、PY寒天板状培地を作製した。

【0023】次いで、上記のPY液体培地及びPY寒天板状培地を、高圧蒸気滅菌器内で121℃にて30分間加熱して滅菌し、10重量%の塩酸水溶液又は10重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを4.8に調整した。

【0024】PY液体培地100mLに、PY寒天板状培地で生育させたAK-02を1白金耳植え付けて、40℃で終夜培養した。次いでこれに900mLのPY液体培地を混合してさらに終夜培養した。この培養液(PY液体培地と培養したAK-02)の全量を、水素発生用培地(PY液体培地9Lに、親水処理した比表面積1000m<sup>2</sup>/gの活性炭約50gと、基質となる分子量約40000のデキストラン約100gを添加した培地)に添加し、よく攪拌したものを水素発生装置とした。40℃における前記水素発生装置の水素の生成速度は、6L/hrであった。

【0025】次に固体高分子電解質型燃料電池を作製した。電解質としては厚さ30μmのスルホン酸基を含有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜(商品名:フレミオン、旭硝子社製)を用いた。水素極としては、電極有効面積が50cm<sup>2</sup>であり、ガス拡散電極中の白金量が見かけ表面積あたり2mg/cm<sup>2</sup>であるガス拡散電極を使用した。また、空気極としては、電極有効面積が50cm<sup>2</sup>であり、ガス拡散電極中の白金量が見かけ表面積あたり1mg/cm<sup>2</sup>であるガス拡

(4)

散電極を使用した。

【0026】ホットプレス法にて、上記イオン交換膜の間に介して上記水素極と上記空気極を接合し、電極-膜の接合体を作製した。この電極-膜の接合体をセパレータを介して20個積層し、固体高分子型燃料電池とした。

【0027】次に、水素発生装置から発生させた水素が、固体高分子電解質型燃料電池の水素極側に供給されるように水素発生装置と固体高分子電解質型燃料電池を接続した。水素極には水素発生装置から水素を、空気極には空気を供給し、常圧、70℃にて固体高分子電解質型燃料電池の発電試験を実施した。水素の生成速度は定常的に6 L/hrであり、5 Wの電力が安定に得られた。また、サージ出力は100 Wであった。なお、水素発生装置から発生する水素には室温において約0.05 atmの水蒸気が含まれていた。

【0028】[例2]水素貯蔵器として、水素吸蔵合金であるMmNi<sub>5</sub> (Mm:ミッシュメタル) 1 kgを充填した容器を準備した。上記水素貯蔵器を、例1で用いた水素発生装置と固体高分子電解質型燃料電池の間に配し、水素発生装置及び固体高分子電解質型燃料電池のそれぞれに接続した。固体高分子電解質型燃料電池を動作させる前に、水素発生装置を用いて約10時間水素を製

造し、約50 Lの水素を水素貯蔵装置に貯蔵させた後、例1と同様に発電試験を実施した。水素の生成速度は定常的に6 L/hrであり、5 Wの電力が安定に得られた。また、サージ出力は300 Wであった。

【0029】

【発明の効果】本発明における水素発生装置で製造される水素中には一酸化炭素は含有されないため、アノード触媒が被毒するおそれがなく安定した出力が得られる。また、嫌気性菌を含有する水溶液から水素を発生させるため、水素は水分を含有しており、水素の加湿装置を別に設ける必要がない。したがって、水素発生装置を全体として小型化できる。

【0030】また、水素は空気と接触すると爆発する可能性があるため、従来の燃料電池を使用する発電装置では種々の安全対策をとる必要があるが、本発明では嫌気性菌は空気と接触すると水素の生成を停止するので安全性が高い。また、基質として用いられる糖類、セルロース、アルコール類は人体に対する有害性がきわめて低い。ため、取り扱いや廃棄が容易である。

【0031】したがって、本発明によれば、長期間安定に高出力の電力を供給でき、かつポータブル発電装置として使用できる小型の低温作動発電装置を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ノート(参考)

C 1 2 N 1/00

C 1 2 N 1/00

P

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

(72)発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 田中 博己

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4B029 AA02 AA03 AA27 BB02 CC04

CC10 DA01 DG10 EA20

4B065 AA23X BB12 BB15 BB19

BC42 CA01 CA60

4G040 BA03 BB03 DA01 DA05 DC01

DC07

5H026 AA06 BB00 EE00 HH08

5H027 AA04 DD00